

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-303057

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl. C09K 19/02
C09K 19/38
C09K 19/60
G02B 5/20
G02F 1/13
G02F 1/1335

(21)Application number : 2000-119117

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.2000

(72)Inventor : ICHIHASHI MITSUYOSHI
SUGIYAMA TAKEKATSU

(54) CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL COMPOSITION AND CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cholesteric liquid crystal composition which can be patterned and fixed by irradiation with light and can form the selective reflecting images that are highly sharp without color drifting, and to provide a cholesteric liquid crystal color filter which has the prescribed selective reflection color of high sharpness and heat resistance.

SOLUTION: The objective cholesteric liquid crystal composition comprises at least one of liquid crystal and polymerized monomer, photo-reactive chiral compound, polymerization initiator, and pigment respectively, where the wavelength of the absorption peak of this pigment is characteristically between the wavelength of the photosensitive peak of the photo-reactive chiral compound and the wavelength of the photosensitive peak of the polymerization initiator. In a preferred embodiment, the wavelength of the absorption peak of the pigment is in the range of 300-400. The objective cholesteric liquid crystal composition is characteristically produced by exposing the liquid crystal composition to the first beam in an image followed by polymerization and curing with the second beam.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-303057

(P 2 0 0 1 - 3 0 3 0 5 7 A)

(43) 公開日 平成13年10月31日(2001.10.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークド (参考)
C09K 19/02		C09K 19/02	2H048
19/38		19/38	2H088
19/60		19/60	Z 2H091
G02B 5/20	101	G02B 5/20	101
G02F 1/13	101	G02F 1/13	101

審査請求 未請求 請求項の数 5 ○ L (全15頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-119117(P 2000-119117)

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22) 出願日 平成12年4月20日(2000.4.20)

(72) 発明者 市橋 光芳

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72) 発明者 杉山 武勝

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】コレステリック液晶組成物及びコレステリック液晶カラーフィルタ

(57) 【要約】

【課題】 光照射によるパターニング及び固定化が可能で、色ズレがなく高鮮鋭にパターン化された選択反射像を形成しうるコレステリック液晶組成物、及び所定の選択反射色を有し、高鮮鋭で耐熱性を備えたコレステリック液晶カラーフィルタを提供する。

【解決手段】 液晶性の重合性モノマー、光反応性カイラル化合物、重合開始剤、及び色素をそれぞれ少なくとも一種ずつ含み、前記色素の光吸収ピーク波長が、前記光反応性カイラル化合物の光感応ピーク波長と重合開始剤の光感応ピーク波長との間に存在することを特徴とするコレステリック液晶組成物である。色素の光吸収ピーク波長が300～400nmにある様が好ましい。該液晶組成物を、第一の光により画像様に露光した後、第二の光により重合硬化する工程を少なくとも一工程含むコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法により得られることを特徴とするコレステリック液晶カラーフィルタである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一種の液晶性の重合性モノマーと、少なくとも一種の光反応性カイラル化合物と、少なくとも一種の重合開始剤と、少なくとも一種の色素とを含有するコレステリック液晶組成物であって、前記色素の光吸収ピーク波長が、前記光反応性カイラル化合物の光感応ピーク波長と重合開始剤の光感応ピーク波長との間に存在することを特徴とするコレステリック液晶組成物。

【請求項2】色素の光吸収ピーク波長が、300～400nmの範囲に存在する請求項1に記載のコレステリック液晶組成物。

【請求項3】色素が、その構造中に重合性の結合基を含む請求項1又は2に記載のコレステリック液晶組成物。

【請求項4】光反応性カイラル化合物の光感応ピーク波長が、重合開始剤の光感応ピーク波長よりも長波長側にある請求項1から3のいずれかに記載のコレステリック液晶組成物。

【請求項5】請求項1から4のいずれかに記載のコレステリック液晶組成物を、第一の光により画像様に露光してパターニングした後、第二の光により光重合させて硬化する工程を少なくとも一工程含むコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法により得られることを特徴とするコレステリック液晶カラーフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、選択反射を示すコレステリック液晶化合物を含むコレステリック液晶組成物、及び該液晶組成物をパターニングして得られ、LCD等の表示デバイスに用いられるコレステリック液晶カラーフィルタに関する。

【0002】

【従来の技術】カラー液晶ディスプレー等に用いられるカラーフィルタは、一般に、赤色(R)、緑色(G)、青色(B)の各画素と、その間隙に表示コントラスト向上を目的とするブラックマトリクスと、が形成されて構成される。このようなカラーフィルタは、従来、樹脂中に顔料を分散させたものや染料を染着させたものが主流であり、製造方法においても、これらの着色樹脂液をスピニコート等によりガラス基板上に塗布して着色レジスト層を形成し、フォトリソグラフィーによるパターニングを行ってカラーフィルタ画素を形成したり、着色画素を基板に直接印刷したりすることでカラーフィルタを作製していた。

【0003】しかし、例えば、印刷法によるカラーフィルタの製造方法では、画素の解像度が低く、高解像度の画像パターンには対応が難しいという欠点があり、スピニコート法による製造方法では材料ロスが大きく、また大面積の基板に塗布する場合の塗布ムラが大きいといつ

た欠点があった。また、電着法による製造方法によると、比較的解像度が高く、着色層のムラも少ないカラーフィルタを得ることができるが、製造工程が煩雑であり、液管理も難しいといった難点を有していた。以上より、カラーフィルタの製造工程としては、材料ロスが少なく高効率に、かつ簡便に高品質なカラーフィルタを製造しうる製造方法が要望されていた。

【0004】一方、カラーフィルタの性能としては、透過率、色純度が高いことが要求されるが、近年、染料を用いた方法では染料の種類や染着樹脂を最適化したり、顔料を用いる方法ではより微細分散した顔料を用いることにより上記要求に対する向上が図られてきた。しかしながら、最近では、液晶ディスプレイ(LCD)パネルにおける、カラーフィルタの透過率、色純度に対する要求は非常に高い。特に、反射型LCD用カラーフィルタにおいては、ペーパーホワイトの白表示とコントラスト、及び色再現性の両立が難しい一方、従来の製造方法における、樹脂中に染料を染着させ、或いは、顔料を分散させて製造されるカラーフィルタは、いずれも光吸収型のカラーフィルタであるため、更なる透過率の向上による色純度の改善はほぼ限界に達していた。

【0005】以上のような状況に対して、コレステリック液晶を主成分とする偏光利用型カラーフィルタが知られている。この偏光利用型カラーフィルタは、一定の光量を反射し、それ以外を透過して画像表示を行うため、光の利用効率が高く、透過率、色純度の点でも光吸収型のカラーフィルタよりも卓越した性能を有する。一方、その製造方法には、均一厚が得られる観点から、基板上にスピニコート法等により成膜する方法が一般に行われてきたが、材料ロスが大きい問題があり、コストの点で不利であった。

【0006】上記問題を解決しながら、フィルタ膜の色純度等の均一性が確保でき、製造工程数の低減をも実現し得る手段としては、光反応型のカイラル化合物を用いた方法が有用である。この方法は、光反応型カイラル化合物を含む液晶組成物に前記光反応型カイラル化合物の反応波長の光をパターン状に照射すると、その照射エネルギーの強度に応じてカイラル化合物の反応が進行するため、各画素ごとに液晶化合物の螺旋ピッチが変化して個々に選択反射色の分布が形成されるという原理を用いている。つまり、カラーフィルタ形成時におけるパターニングの回数は一回のマスク露光で完了しうるといったメリットがある。即ち、画像様に光照射してパターニングした後、パターニングされたコレステリック液晶化合物を固定化してカラーフィルタとして機能する膜が形成される。

【0007】ここで、上記固定化を可能とする手段として、前記液晶化合物として高分子系の液晶化合物を用い、パターニングした後にガラス転移温度以下に急冷する方法が提案されている。しかし、この方法では、固定

化後の液晶組成物の耐熱性を得ることが困難であった。

【0008】また、別の手段として、液晶組成物として重合性液晶モノマーを用い、パターニングのための露光を行った後、更に光照射して液晶組成物自体に重合反応を起こさせ硬化（固定化）させる方法が提案されている。しかし、この方法では、成膜後の耐熱性には優れるものの、画像様に光照射してパターニングする段階で重合反応が部分的に進行してしまう問題がある。

【0009】更に、パターニング時の露光に反応して液晶化合物のピッチを変える光反応性のカイラル化合物自身の光感応波長が、共存する重合開始剤の光感応波長とほぼ同一波長域に存在するため、パターニング後（第一の露光後）に更に光照射（第二の露光）して重合硬化する過程でカイラル化合物が再び感応し色ズレを生ずる問題もある。これは、カイラル化合物の光感応波長域と重合開始剤の光感応波長域との重なり領域が存在する限り起り得、パターニングと固定化とを共に光照射を手段に行う場合には色ズレを回避することは困難であった。

【0010】上記二つの問題は、干渉フィルタ等を用いて露光波長を選択しても、干渉フィルタの透過スペクトルが角度依存性を有するために均一性を確保することは難しい。従って、従来よりパターニング後の重合硬化（固定化）には、電子線を用いる方法が提案されているが、工業的にみると実用的な方法とはいえない。

【0011】以上より、コレステリック液晶カラーフィルタの作製において、液晶組成物のパターニング及び重合硬化（固定化）のいずれをも光照射により行う場合でも、色ズレがなく所定の選択反射色を示し、鮮鋭度の高いコレステリック液晶カラーフィルタを安定に作製しうる製造方法は、未だ提供されていないのが現状である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、光照射によるパターニング及び重合硬化（固定化）が可能で、色ズレがなく高鮮鋭にパターン化された選択反射像を形成しうるコレステリック液晶組成物を提供することを目的とする。本発明は、色ズレのない所定の選択反射色を有し、高鮮鋭でかつ耐熱性を備えたコレステリック液晶カラーフィルタを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、パターニング後の重合硬化（固定化）に光を用いるコレステリック液晶カラーフィルタの製造において、色ズレのない選択反射像を安定に形成しうる技術に関し鋭意検討を重ねた結果、液晶化合物を構造変化させる光反応性カイラル化合物の光感応波長域と、液晶化合物の重合を開始する重合開始剤の光感応波長域とは近接若しくは重なり領域を有することが多く、これら材料の選択のみではパターニングと硬化との感度分離ができないことが判った。

【0014】前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

<1> 少なくとも一種の液晶性の重合性モノマーと、少なくとも一種の光反応性カイラル化合物と、少なくとも一種の重合開始剤と、少なくとも一種の色素とを含有するコレステリック液晶組成物であって、前記色素の光吸収ピーク波長が、前記光反応性カイラル化合物の光感応ピーク波長と重合開始剤の光感応ピーク波長との間に存在することを特徴とするコレステリック液晶組成物である。

【0015】<2> 色素の光吸収ピーク波長が、300～400nmの範囲に存在する前記<1>に記載のコレステリック液晶組成物である。

<3> 色素が、紫外線吸収剤又はその前駆体である前記<1>又は<2>に記載のコレステリック液晶組成物である。

【0016】<4> 色素が、その構造中に重合性の結合基を含む前記<1>～<3>のいずれかに記載のコレステリック液晶組成物である。

【0017】<5> 光反応性カイラル化合物の光感応ピーク波長が、重合開始剤の光感応ピーク波長よりも長波長側にある前記<1>～<4>のいずれかに記載のコレステリック液晶組成物である。

【0018】<6> 前記<1>～<5>のいずれかに記載のコレステリック液晶組成物を、第一の光により画像様に露光してパターニングした後、第二の光により光重合させて硬化する工程を少なくとも一工程含むコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法により得られることを特徴とするコレステリック液晶カラーフィルタである。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明のコレステリック液晶組成物においては、光反応性カイラル化合物の光感応ピーク波長と重合開始剤の光感応ピーク波長との間に、光吸収ピーク波長を持つ色素を用いる。本発明のコレステリック液晶カラーフィルタにおいては、前記コレステリック液晶組成物を含んで構成される。以下、本発明のコレステリック液晶組成物及びコレステリック液晶カラーフィルタについて詳細に説明する。

【0020】<コレステリック液晶組成物>本発明のコレステリック組成物（以下、単に「液晶組成物」ということがある。）は、少なくとも一種の液晶性の重合性モノマーと、少なくとも一種の光反応性カイラル化合物と、少なくとも一種の重合開始剤と、少なくとも一種の色素とを含有しており、必要に応じて、バインダ樹脂、溶媒、界面活性剤、重合禁止剤、増粘剤、顔料、紫外線吸収剤、ゲル化剤等の他の成分を含んでいてもよい。

【0021】（色素）前記色素は、その光吸収ピーク波長（ λ ）が後述の光反応性カイラル化合物の光感応ピーク波長（ λ' ）と重合開始剤の光感応ピーク波長（ λ'' ）

との間にある色素である。光吸収ピーク波長 λ とは、光の吸収効率がもっとも高い波長(λ_{max})をいい、光感応ピーク波長 λ' とは、カイラル化合物が光に対して最大感度を示す時の波長をいい、光感応ピーク波長 λ'' とは、重合開始剤が光に対して最大感度を示す時の波長をいう。

【0022】このような色素を共存させることにより、波長 λ' から波長 λ'' の間の波長領域に含まれる、波長 λ' から波長 λ'' 側に伸びるカイラル化合物の光感度及び波長 λ'' から波長 λ' 側に伸びる重合開始剤の光感度を低下させることができる。特に、カイラル化合物と重合開始剤とが共に光感度を有する波長領域における両者の光感度を低下させることができ、液晶組成物のパターニング時の光感度と重合硬化(固定化)時の光感度とを分離することが可能となる。即ち、この感応波長の分離により、パターニングと重合硬化(固定化)時の照射波長を干渉フィルタや複数光源等を用いて選択することにより、パターニングされた選択反射像の形成と重合反応を切り分けて行うことができる。したがって、パターニング後に固定化する過程で、カイラル化合物が再び感応して液晶化合物の螺旋構造が変化し、色ズレを起こすのを防止できる。

【0023】ここで、色素の光吸収ピーク波長(λ)は、 λ' から λ'' の間にあることが必要であるが、特に、カイラル化合物の光感応波長領域を示すスペクトル曲線と重合開始剤の光感応波長領域を示すスペクトル曲線とが交わる波長付近、即ち、両者が共に光感度を持つ領域付近(波長(nm)を横軸とする光感度曲線における、横軸と両スペクトル曲線とで囲まれた面積領域)にあることが好ましく、 λ から長波長側及び低波長側に広がる裾部が広過ぎる場合や、 λ が λ' 又は λ'' と近接する場合などは、パターニング感度や光重合感度の低下を伴うがあるので好ましくない。具体的には、色素の光吸収ピーク波長(λ)は、使用するカイラル化合物及び光重合開始剤の種類に応じて異なるが、 $300 \leq \lambda \leq 400$ nmを満たすことが好ましい。

【0024】また、膜の耐熱性の点で、色素がその構造中に重合性の結合基を有しているものが好ましい。該結合基を有する色素と有しない色素とを併用してもよい。

【0025】前記色素としては、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系等の紫外線吸収剤又はその前駆体等が挙げられる。該色素は、市販品であってもよく、例えば、チバ・ガイギー(株)製のTINUVIN213($\lambda_{max}=344$)、TINUVIN571($\lambda_{max}=343$)、TINUVIN1577F($\lambda_{max}=274$)、TINUVIN400($\lambda_{max}=346$)、TINUVINP($\lambda_{max}=340$)、TINUVIN234($\lambda_{max}=346$)、TINUVIN320($\lambda_{max}=345$)等、住友化学工業(株)製のSumisorb200、Sumisorb300、AntigeneNBC等、が挙げられる。

【0026】コレステリック液晶組成物中における色素の含有量としては、0.5~20重量%が好ましく、2~10重量%がより好ましい。前記含有量が0.5重量%未満であると、パターニング感度と光重合感度とを十分に分離できず、色ズレを生ずることがあり、20重量%を超えると、パターニングや重合の感度低下を生ずることがある。

【0027】(液晶性の重合性モノマー)本発明においては、液晶化合物として、液晶性の重合性モノマーを用いる。該液晶性の重合性モノマーは、その屈折率異方性 Δn が0.10~0.40で、重合性基を持つネマチック液晶性の化合物である。溶融時の液晶状態にある間に、例えば、ラビング処理等の配向処理を施した配向基板を用い、共存するカイラル化合物の光反応性を利用して所定の向きに配向させ、更に光照射して固定化させることにより固相として使用することができる。

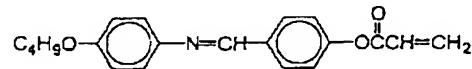
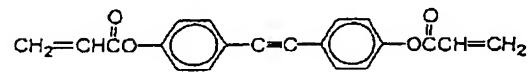
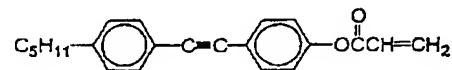
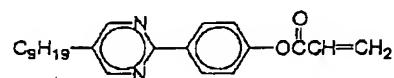
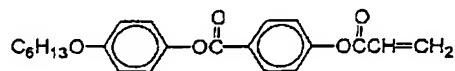
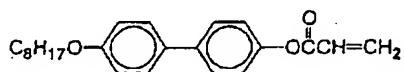
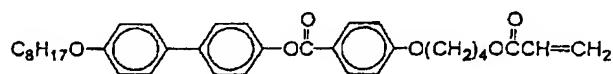
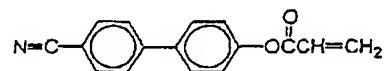
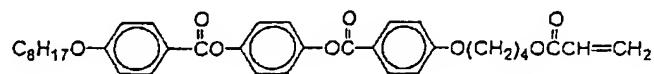
【0028】以下、前記液晶性の重合性モノマーの具体例を示すが、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

【0029】

【化1】

7

8

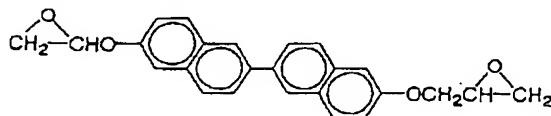
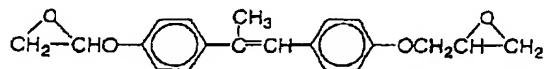
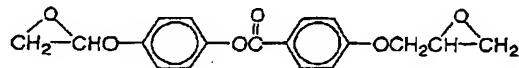
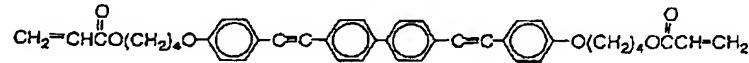
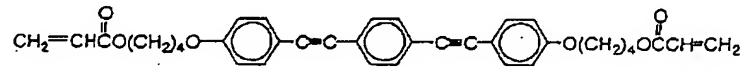
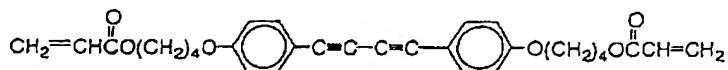
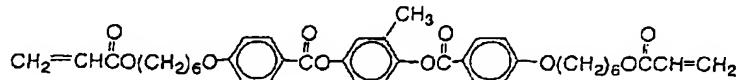
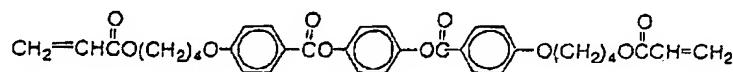


【0030】

【化2】

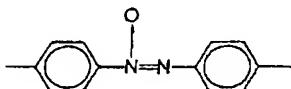
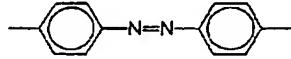
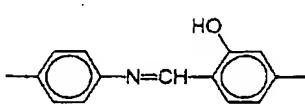
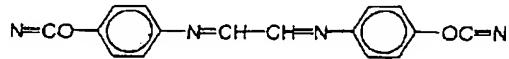
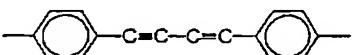
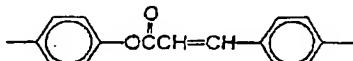
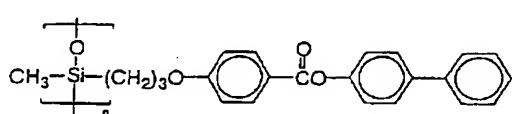
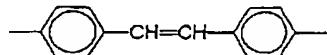
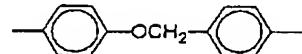
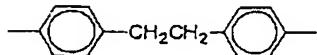
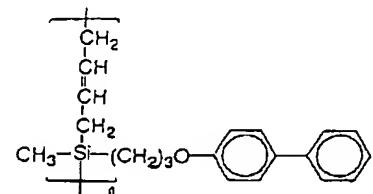
9

10



【0031】

【化3】



【0032】前記式中、nは、1～1000の整数を表す。前記各例示化合物においては、その側鎖連結基が、以下の構造に変わったものも同様に好適なものとして挙げることができる。

【0033】

【化4】

では、硬化性に優れ、層の耐熱性を確保しうる観点から、分子内に重合性基あるいは架橋性基を有するネマチック液晶性化合物が好ましい。

【0035】前記液晶性の重合性モノマーの含有量としては、コレステリック液晶組成物の全重量に対して、30～98重量%が好ましく、50～95重量%がより好ましい。前記含有量が、30重量%未満であると、液晶性の重合性モノマーの配向が不十分となることがある。

【0036】(光反応性カイラル化合物) 前記光反応性カイラル化合物は、コレステリック液晶組成物に誘起する螺旋ピッチを光照射(紫外線～可視光線～赤外線)によって変化せしむる化合物であり、このため必要な部位(分子構造単位)として、カイラル部位と光の照射によって構造変化を生じる部位とを有する。これらの部位は、1分子中に含有されているものが好ましい。本発明においては、前記光反応性カイラル化合物の他、捻れ性の温度依存性が大きいカイラル化合物など、光反応しないカイラル化合物を併用することもできる。

【0037】カイラル化合物は、パターニング感度を向上させるためにその光感応ピーク波長が重合開始剤の光感応ピーク波長よりも長波長側にあるものが好ましい。また、カイラル化合物は、コレステリック液晶組成物の螺旋構造を誘起する力が大きいものが好ましく、このた

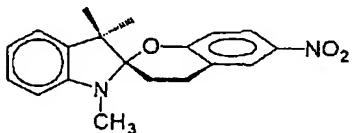
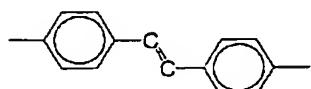
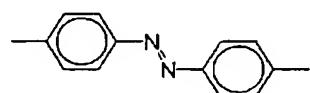
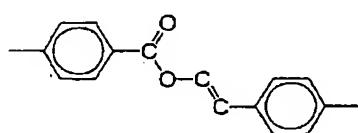
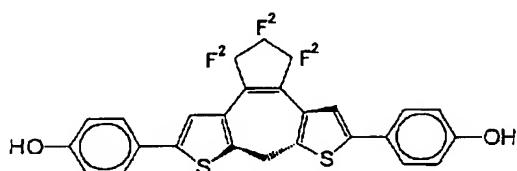
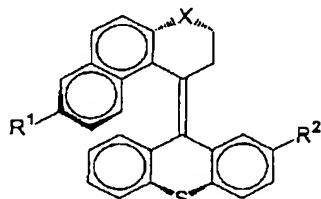
めにはカイラル部位を分子の中心に位置させ、その周囲をリジットな構造とすることが好ましく、分子量は300以上が好ましい。光照射による螺旋構造の誘起力を大きくするためには、光照射による構造変化の度合いの大きいものを使用し、カイラル部位と光照射による構造変化を生じる部位を近接させることが好ましい。

【0038】さらに、液晶性の重合性モノマーへの溶解性の高いカイラル化合物が好ましく、その溶解度パラメータS P値が、液晶性の重合性モノマーに近似するものがより好ましい。また、カイラル化合物の構造を重合性の結合基が1以上導入された構造にすると、形成された液晶組成物膜(カラーフィルタ)の耐熱性を向上させることができる。

【0039】光照射により、構造変化する光反応部分の構造例としては、フォトクロミック化合物(内田欣吾、入江正浩著、化学工業、vo1. 64, p. 640, 1999、内田欣吾、入江正浩著、ファインケミカル、vo1. 28 (9), p. 15, 1999)等に記載のものが挙げられる。以下、具体例を示すが、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

【0040】

【化5】



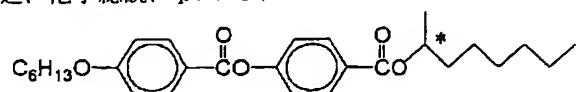
【0041】式中、R¹、R²は、アルキル基、アルコキシ基、アニケニル基、アクリロイルオキシ基を表す。

【0042】カイラル部位としては、光照射によって、

分解や付加反応、異性化、2量化反応等が起こり、不可逆的に構造変化をするものであってもよい。さらに、カ

イラル部位としては、例えば、以下に例示する化合物の

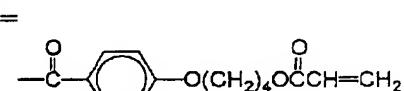
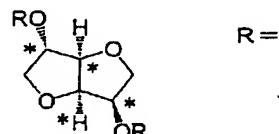
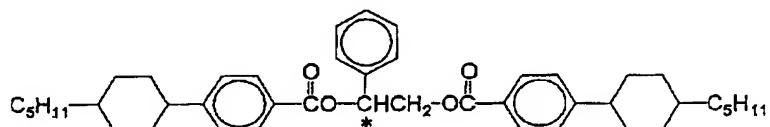
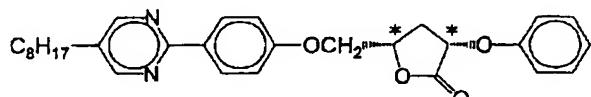
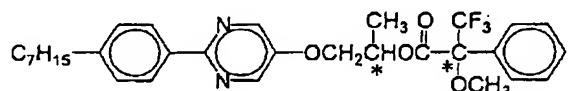
*印を付した炭素原子のような、4つの結合にそれぞれ異なる基が結合した不斉炭素等が相当する（液晶の化學、N.O. 22、野平博之、化学総説、p. 73、1999）。



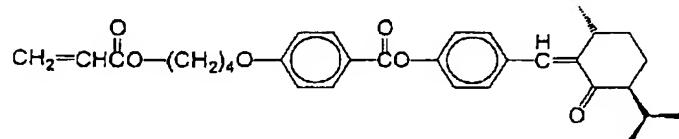
4)。

【0043】

【化6】



【0044】また、カイラル部位と光異性化部を併せ持つ光反応性カイラル化合物としては、下記化合物を一例として挙げることができる。



【0046】コレステリック液晶組成物中におけるカイラル化合物の全含有量としては、特に制限はなく適宜選択できるが、2～30重量%程度が好ましい。

【0047】（重合開始剤）前記重合開始剤は、光照射によりラジカルを発生し、コレステリック液晶組成物中の液晶分子（液晶性の重合性モノマー）の重合性基の重合反応を促進させる。その結果、液晶分子は所定の選択反射を示す螺旋ピッチに固定され、更に液晶組成物の膜強度を向上させる。

【0048】前記重合開始剤としては、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、p-メトキシフェニル-2, 4-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-ブロキシスチリル）-5-トリクロロメチル1, 3, 4-オキサジアゾール、9-フェニルアクリジン、9, 10-ジメチルベンズフェナジン、ベンゾフェノン/ミヒラーズケトン、ヘキサアリールビ

【0045】
【化7】

ミダゾール/メルカブトベンズイミダゾール、ベンジルジメチルケタール、チオキサントン/アミン等が挙げられる。

【0049】前記重合開始剤の添加量としては、コレステリック液晶組成物の全重量に対して、0.1～20重量%が好ましく、0.5～5重量%がより好ましい。前記添加量が、0.1重量%未満であると、光照射時の硬化効率が低いため長時間を要することがあり、20重量%を越えると、紫外線領域から可視光領域での光透過率が劣ることがある。

【0050】（その他の成分）

—バインダ樹脂—

前記バインダー樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン化合物、メチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロース等のセルロース樹脂、側鎖にカルボキシル基を有する

酸性セルロース誘導体、ポリビニルフルマル、ポリビニルブチラール等のアセタール樹脂、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載のメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が挙げられる。

【0051】アクリル酸アルキルエステルのホモポリマー及びメタアクリル酸アルキルエステルのホモポリマーも挙げられ、これらについては、アルキル基がメチル基、エチル基、n-ブロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基等のものを挙げることができる。その他、水酸基を有するポリマーに酸無水物を添加させたもの、ベンジル(メタ)アクリレート/(メタアクリル酸のホモポリマータ)アクリル酸共重合体やベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/他のモノマーの多元共重合体等が挙げられる。

【0052】コレステリック組成物中におけるバインダーの含有量としては、0~50重量%が好ましく、0~30重量%がより好ましい。前記含有量が、50重量%を超えると、液晶化合物の配向が不十分となることがある。

【0053】-重合禁止剤-

また、保存性の向上の目的で、重合禁止剤を添加することもできる。該重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、ベンゾキノン、及びこれらの誘導体等が挙げられ、これらは、液晶性の重合性モノマーの重量に対して、0~10重量%添加することが好ましく、0~5重量%添加することがより好ましい。

【0054】<コレステリック液晶カラーフィルタ>本発明のコレステリック液晶カラーフィルタは、上述したコレステリック液晶組成物を含んでなり、該コレステリック液晶組成物を、第一の光により画像様に露光してパターニングした後、第二の光により光重合させて硬化する工程(以下、「露光工程」ということがある。)を少なくとも一工程含むコレステリック液晶カラーフィルタの製造方法により作製される。また、該コレステリック液晶カラーフィルタの製造方法には、選択する具体的な製造態様に応じて、適宜、液晶組成物を基板上に設けて液晶層を形成する工程、液晶組成物との接触面に配向処理を施す工程、密着・剥離により液晶組成物(液晶層)を転写等する工程、などを含んで構成される。

【0055】以下、コレステリック液晶カラーフィルタの製造方法の説明を通じて、本発明のコレステリック液晶カラーフィルタについて詳述する。本発明のコレステリック液晶カラーフィルタは、上述のコレステリック液晶組成物のみから構成されたシート形態のものであって

もよいし、所望の支持体上にコレステリック液晶組成物含む液晶層が設けられた態様のものであってもよく、更に配向膜や保護膜等の他の層(膜)が設けられていてもよい。前者の場合、コレステリック液晶組成物を含む層が二層以上積層することもでき、この場合には後述する露光工程は複数工程設けられる。

【0056】-露光工程-

本発明のコレステリック液晶カラーフィルタは、コレステリック液晶組成物に露光工程を少なくとも一回施され、所望の選択反射色で構成された画素パターンが形成される。該露光工程では、液晶化合物のパターニング及び固定化(重合硬化)のいずれもを光の照射によって行う。即ち、光反応性カイラル化合物が高感度に感應しうる波長の第一の光により画像様に露光してパターニングした後、重合開始剤が高感度に感應しうる第二の光により光重合させて硬化し、所望の選択反射色に液晶化合物の螺旋構造を固定化する。

【0057】前記第一の光が液晶組成物に照射されると、その照度に応じて、共存する光反応性カイラル化合物が感應して液晶化合物の螺旋構造が変化し、この構造変化により異なる選択反射色を示し、画像様のパターンが形成される。従って、所望の領域ごとに照射強度を変えて光照射すれば、照射強度に対応して複数色を呈し、例えば、画像様に光透過率を変えて作成された露光用マスクを介して露光することにより、一回の光照射によって画像を、即ち異なる選択反射をする有色領域を同時形成することができる。更に、第二の光を照射することにより硬化(固定化)させることによりコレステリック液晶カラーフィルタを作製できる。

【0058】前記第一の光の波長としては、光反応性カイラル化合物の光感應波長域、特に光感應ピーク波長に近接する波長に設定することが、十分なパターニング感度が得られる点で好ましい。また、第二の光の波長としては、重合開始剤の光感應波長域、特に光感應ピーク波長に近接する波長に設定することが、十分な光重合感度が得られる点で好ましい。また、第一及び第二の光の照度(照射強度)には特に制限ではなく、パターニング時及び重合硬化時の光感度が十分得られるように、使用する材料に応じて適宜選択できる。

【0059】前記第一の光及び第二の光の照射に用いる光源としては、エネルギーが高く、液晶化合物の構造変化及び重合反応が迅速に行える点で、紫外線を発する光源が好ましく、例えば、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、Hg-Xeランプ等が挙げられる。また、光量可変機能を備えることが好ましい。

【0060】前記第一及び第二の光は、照射波長及び照度の均一化及び装置構成の簡易化を図る観点から、同一波長の光(单一光源)であってもよい。この場合、後述の重合性モノマーの重合反応を起こさない照度(照射強度)で前記第一の光の照射を行い、パターニングされた

各画素の選択反射波長帯の半値幅の増大を10%以下に維持し得る照度で前記第二の光の照射を行うことが好ましい。通常、露光工程は酸素の存在下で行われ、該酸素によるラジカルケンチの影響を受けて重合反応速度が低下し、鮮鋭さの低下や色ズレを起こしやすいが、迅速に硬化させることで酸素による影響が回避でき、色ズレがなく所定の選択反射色を有するコレステリック液晶カラーフィルタを作製できる。

【0061】ここで、重合性モノマーの重合反応を起こさない照度とは、パターニングと同時に部分的に重合反応が進行するのを回避しうる照射強度をいう。また、各画素の選択反射波長帯の半値幅の増大を10%以下に維持し得る照度とは、所定の選択反射波長（所望の色相）からの波長のズレ（色ズレ；第一の光の照射により得た選択反射波長帯の半値幅からのズレ）を10%以下に維持しつつ固定化する照射強度をいう。即ち、前記第一の光が液晶組成物に照射されると、画像様に選択反射色を示す画素パターンが形成され、更に、第二の光を照射して、迅速に重合反応を進行させ、第二の光にカイラル化合物が感應して液晶化合物の螺旋構造が変化する前に硬化（固定化）させるのである。

【0062】ここで、第一及び第二の光が同一波長である場合とは、第一の光と第二の光とのスペクトルプロファイルが実質的に同一である場合をいい、第一及び第二の光は実質的に同一の主波長域を有していればよく、両光のスペクトルプロファイルが完全に一致していることは要求されない。本発明においては、スペクトルプロファイル中の主となる波長成分がほぼ同じであれば同一波長の光とする。

【0063】この場合の第一の光の照度としては、具体的には、 $100\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下が好ましく、カイラル化合物の光感度を考慮すると、 $2\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上が好ましい。また、前記第二の光の照度としては、具体的には、 $150\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上が好ましく、カイラル化合物の光感度を考慮すると、 $200\sim500\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ が好ましい。

【0064】本発明のコレステリック液晶カラーフィルタは、上述の露光工程を少なくとも一工程含んでなる態様の製造方法であれば、特に制限はなく、適宜他の工程と組合せた製造方法により作製できる。例えば、以下に示す第1、第2の態様の製造方法であってもよい。

【0065】〔第1の態様〕

(1) 仮支持体上に、少なくとも塗布液状のコレステリック液晶組成物を設け、コレステリック液晶層を有する転写材料を形成する工程。前記コレステリック液晶層と仮支持体との間には、配向膜や、被転写体上に異物等がある場合など、転写時における密着性を確保する観点から、熱可塑性樹脂等を含んでなるクッション層を設けることもでき、該クッション層等の表面には、ラビング処理等の配向処理（配向処理工程）を施すことも好まし

い。

(2) 前記転写材料を光透過性の基板上にラミネートする工程。前記光透過性の基板のほか、基体上に受像層を有する受像材料を用いてもよい。また、前記転写材料を用い、基板上にコレステリック液晶組成物を塗布形成してもよい（塗布工程）。塗布は、公知の塗布方法の中から適宜選択して行える。但し、材料ロス及びコストの点で転写による方法が好ましい。

【0066】(3) 光透過性の基板から転写材料を剥離して、前記基板上にコレステリック液晶層を形成する工程（転写工程）。該液晶層は、下記(4)を経た後、更に積層して複数層より構成することもできる。

(4) コlesteric液晶層に露光マスクを介して画像様に波長 λ^1 の紫外線を照射し選択反射色を示す画素パターンを形成し、これに更に波長 λ^2 の紫外線を照射して層を硬化させ、フルカラーのカラーフィルタとする工程（露光工程）。

【0067】〔第2の態様〕

(1) カラーフィルタを構成する支持体上に、直接コレステリック液晶組成物を設けてコレステリック液晶層を形成する工程。ここで、液晶層は、塗布液状に調製した液晶組成物をスピンドルコート法等の公知の塗布方法により塗布形成することができる。また、前記コレステリック液晶層と仮支持体との間には、上記同様の配向膜が形成されていてもよい。該配向膜等の表面には、ラビング処理等の配向処理（配向処理工程）を施すことも好ましい。

(2) 前記第1の態様の工程(4)と同様の露光工程。

【0068】カラーフィルタとして機能する液晶層（シート状の液晶組成物）の厚みとしては、 $1\sim5\mu\text{m}$ が好ましい。

【0069】本発明のコレステリック液晶カラーフィルタを製造する方法の一例を、図1から図3により以下に説明する。図1～3は、本発明のコレステリック液晶カラーフィルタを製造する工程の一部を示す概略図である。まず、既述の各成分を適当な溶媒に溶解し、塗布液状コレステリック液晶組成物を調製する。ここで、前記溶媒としては、例えば、2-ブタノン、シクロヘキサン、クロロホルム、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0070】図1-(A)のように、支持体10（以下、「仮支持体」ともいう）を準備し、該支持体10上に、例えばアクリル樹脂、ポリエチル樹脂、塩ビニル等を塗布形成してクッション層（熱可塑性樹脂層）12を設け、更にボリビニルアルコール等よりなる配向膜14を積層する。この配向膜は、図1-(B)に示すようにラビング処理により形成される。このラビング処理は、必ずしも必要ではないが、ラビング処理した方がより配向性を向上させることができる。次に、図1-(C)に示すように、前記配向膜14上に、塗布液状の

コレステリック液晶組成物を塗布、乾燥しコレステリック液晶層16を形成した後、このコレステリック液晶層16上にカバーフィルム18を設けて、転写材料を作製する。以下、該転写材料を転写シート20と称する。

【0071】一方、図1-(D)に示すように、別の支持体22を準備し、該支持体上に上記と同様にして配向膜24を形成し、その表面にラビング処理を施す。以下、これをカラーフィルタ用基板26と称する。

【0072】次いで、図2-(E)に示すように、転写シート20のカバーフィルム18を剥がした後、該転写シート20のコレステリック液晶層16の表面と、カラーフィルタ用基板26の配向膜24の表面とが接触するよう重ね合わせ、図中の矢印方向に回転するロールを通してラミネートされる。その後、図1-(F)に示すように、転写シート20の配向膜14とクッション層12との間に剥離され、カラーフィルタ用基板上に、コレステリック液晶層が配向膜14と共に転写される。この場合、クッション層12は、必ずしも仮支持体10と共に剥離されなくてもよい。

【0073】転写後、図3-(G)に示すように、配向膜14の上方に、光の透過率の異なる領域を複数有する露光マスク28が配置され、このマスク28を介して第一の光(波長 λ')をコレステリック液晶層16にパターン状に照射される。コレステリック液晶層16には、光照射量によって螺旋ピッチが異なるように液晶化合物、カイラル化合物等が含まれており、螺旋ピッチが異なる構造が各パターン毎に、例えば、緑色(G)を反射し、青色(B)及び赤色(R)を透過させる領域、青色(B)を反射し、緑色(G)及び赤色(R)を透過させる領域、赤色(R)を反射し、緑色(G)及び青色(B)を透過させる領域を形成するように形成される。

【0074】次に、図5-(H)に示すように、コレステリック液晶層16に対して、更に第二の光(波長 λ'' ; $\lambda' \neq \lambda''$ 或いは $\lambda' = \lambda''$)を照射して、パターンを固定化する。その後、シクロヘキサン等の溶媒洗浄により、コレステリック液晶層16上の不要部分(例えば、クッション層、中間層等の残存部、未露光部)を除去することにより、図3-(I)に示すように、BG

[熱可塑性樹脂層用塗布液の組成]

- ・スチレンーアクリル酸共重合体

(共重合比=60/40、重量平均分子量8000)

- ・2,2-ビス(4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニルブロパン)

- ・フッ素系界面活性剤

(F-176PF、大日本インキ(株)製)

- ・プロピレングリコールモノメチルエーテル

- ・メチルエチルケトン

【0081】次に、上記熱可塑性樹脂層上に、下記組成より調製した中間層用塗布液をスピンドルコーターにより塗布し、100°Cのオーブンにて2分間乾燥して1.6μm厚

Rの反射領域を有するコレステリック液晶層を形成できる。

【0075】図1～3に示す方法は、ラミネート方式によるカラーフィルタの製造方法の一形態であるが、カラーフィルタ用基板上に直接液晶層を塗布形成する塗布方式による製造方法であってもよい。この場合、上記態様に当てはめると、図1-(D)に示すカラーフィルタ用基板26の配向膜24上にコレステリック液晶層を塗布、乾燥した後、上記同様の図3-(G)～(I)に示す工程が順次実施される。

【0076】これらの工程及び使用する支持体などの材料については、本発明者らが先に提出した特願平11-342896号及び特願平11-343665号の各明細書に詳細に記載されている。

【0077】上記のように、液晶組成物中に色素を共存させることにより、カイラル化合物と重合開始剤とが共に有する光感応波長域の光感度を消失若しくは低減させることができるので、液晶組成物を固定化するプロセスで生じやすい、各画素に相当する選択反射像の鮮鋭度の低下や色ズレの発生を伴わずに、液晶組成物のパテーニングとその固定化(重合硬化)との両プロセスを光照射手段により行うことができる。上記両プロセスを光照射により行うことで、大幅な装置の簡易化、低コスト化も達成できる。また、後述の通り、光反応性のカイラル化合物と作用する液晶性の重合性モノマーにより構成成分があるので、フィルタ膜自体が耐熱性を損なうこともない。

【0078】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0079】(実施例1)

<感光性転写材料の作製>仮支持体としてラビング処理された厚さ75μmのポリエチレンテレフタレートペースフィルム(PETフィルム)を準備し、該PETフィルム上に、下記組成よりなる熱可塑性樹脂層用塗布液をスピンドルコーターにて塗布し、100°Cのオーブンにて2分間乾燥して15μm厚の熱可塑性樹脂層を形成した。

【0080】

・・・15重量部

・・・7重量部

・・・1.5重量部

・・・28重量部

・・・27重量部

m厚の中間層を積層した。更に、該中間層の表面をナイロン布にてラビング処理を施した。

〔中間層用塗布液の組成〕

・ポリビニルアルコール (PVA 205、(株)クラレ製)	... 15重量部
・ポリビニルピロリドン (PVP-K30、五協産業(株)製)	... 6重量部
・メタノール	... 173重量部
・イオン交換水	... 211重量部

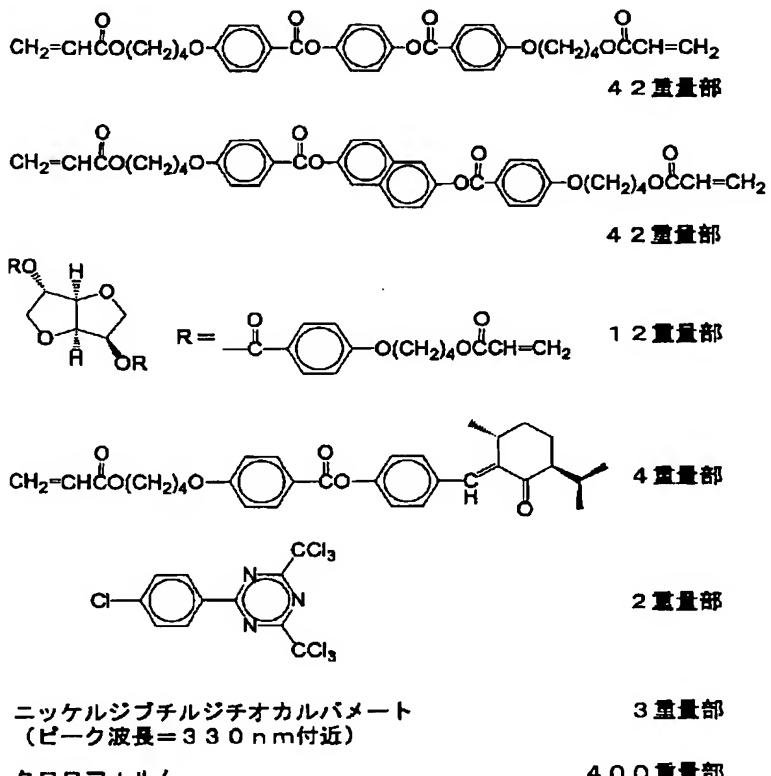
【0083】次いで、感光性樹脂層用塗布液として、下記処方にて調製した塗布液を上記中間層上にスピンドルにて塗布し、100°Cのオーブンにて2分間乾燥して感光性樹脂層を形成した。更に、該層上にカバーフィルムとして12μm厚のポリプロピレンフィルムを室温

10 でラミネートし、PETフィルム上に、熱可塑性樹脂層、中間層、感光性樹脂層、及びカバーフィルムがこの順に積層された感光性転写材料を得た。

【0084】

【化8】

〔感光性樹脂層用塗布液の処方〕



【0085】<コレステリック液晶カラーフィルタの製造方法>

(1) フィルタ基板の準備

ガラス基板上にポリイミド配向膜塗布液をスピンドルにより塗布し、100°Cのオーブンで5分間乾燥した後、250°Cのオーブンで1時間焼成して配向膜を形成した。更に、該膜の表面をラビング処理により配向処理して配向膜付ガラス基板を作製した。

【0086】(2) フィルタ層の形成

上記より得た感光性転写材料よりカバーフィルムを剥離し、その感光性樹脂層の表面と、前記配向膜付ガラス基板の配向膜の表面とが接するように重ね合わせ、ラミネータ(ファーストラミネータ8B-550-80、大成ラミネータ(株)製)を用いて、2kg/m²の加圧、

130°Cのローラ温度、0.2m/minの送り条件で貼り合わせた。その後、貼り合わせた状態からPETフィルムを熱可塑性樹脂層との界面で剥離してPETフィルムを除去した。

【0087】続いて、ガラス基板の表面で接触するよう110°Cのホットプレート上に5分間保持し感光性樹脂層を発色させた。更に、感光性樹脂層上に、透過率が三段階に異なり(0%、46%、92%)、それぞれの領域が赤色画素用、緑色画素用、青色画素用に対応して配列されたフォトマスクと365nmに透過の中心波長を有する干渉フィルタとを介して超高压水銀灯を配置し、このフォトマスク及び干渉フィルタを通して超高压水銀灯により照射しパターニングした。このときの照射エネルギーは青色画素用に対して500mJ/cm²で

あった。

【0088】前記フォトマスク及び干渉フィルタ（中心波長365nm）を取り除き、これらに代えて300nmに透過の中心波長を有する干渉フィルタを介して、同じ超高压水銀灯により照射エネルギー1000mJ/cm²にて全面露光し重合硬化させた。

【0089】その後、所定の処理液（T-PD2、富士写真フィルム（株）製）を用いて、ガラス基板上の熱可塑性樹脂層と中間層とを除去した。更にフィルタ部（感光性樹脂層）を硬化させるために、200℃のオーブンで10分間焼成し、赤色画素、緑色画素、青色画素パターンが形成されたカラーフィルタ基板を得た。

【0090】以上のように、光照射により液晶化合物のパターニング及び重合硬化（固定化）のいずれをも行うことができ、色ズレのない所定の選択反射色を有し、高鮮鋭にパターン化されたカラーフィルタが得られた。しかも、耐熱性を損なうこともなかった。

【0091】（実施例2）実施例1と同様の、ラビング処理が施された配向膜を備えた配向膜付ガラス基板を作製し、該配向膜上に実施例1で調製した感光性樹脂層用塗布液をスピンドルコーターにより塗布し、100℃のオーブンにて2分間乾燥した。その後、ガラス基板の表面で接触するように110℃のホットプレート上に5分間保持して感光性樹脂層を発色させ、更に該感光性樹脂層上に、透過率が三段階に異なり（0%、46%、92%）、それぞれの領域が赤色画素用、緑色画素用、青色画素用に対応して配列されたフォトマスクと365nmに透過の中心波長を有する干渉フィルタとを介して超高压水銀灯を配置し、このフォトマスク及び干渉フィルタを通して超高压水銀灯により照射しパターニングした。このときの照射エネルギーは青色画素用に対して500mJ/cm²であった。

【0092】前記フォトマスク及び干渉フィルタ（中心波長365nm）を取り除き、これらに代えて300nmに透過の中心波長を有する干渉フィルタを介して、同

じ超高压水銀灯により照射エネルギー1000mJ/cm²にて全面露光し重合硬化させた。更にフィルタ部（感光性樹脂層）を硬化させるために、200℃のオーブンで10分間焼成し、赤色画素、緑色画素、青色画素パターンが形成されたカラーフィルタ基板を得た。

【0093】以上のように、光照射により液晶化合物のパターニング及び重合硬化（固定化）のいずれをも行うことができ、色ズレのない所定の選択反射色を有し、高鮮鋭にパターン化されたカラーフィルタが得られた。しかも、耐熱性を損なうこともなかった。

【0094】

【発明の効果】本発明によれば、光照射によるパターニング及び重合硬化（固定化）が可能で、色ズレがなく高鮮鋭にパターン化された選択反射像を形成しうるコレステリック液晶組成物を提供することができる。また、該コレステリック液晶組成物を含み、色ズレのない所定の選択反射色を有し、高鮮鋭かつ耐熱性を備えたコレステリック液晶カラーフィルタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】 本発明のコレステリック液晶カラーフィルタを製造する工程の一部を示す概略図である。

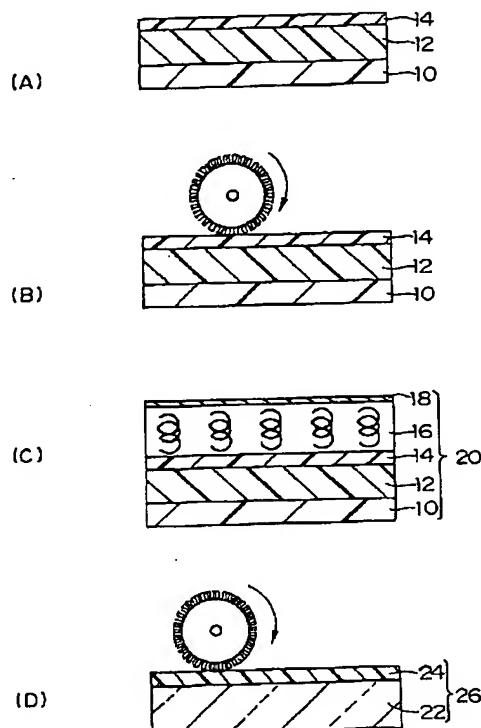
【図2】 本発明のコレステリック液晶カラーフィルタを製造する工程の一部を示す概略図である。

【図3】 本発明のコレステリック液晶カラーフィルタを製造する工程の一部を示す概略図である。

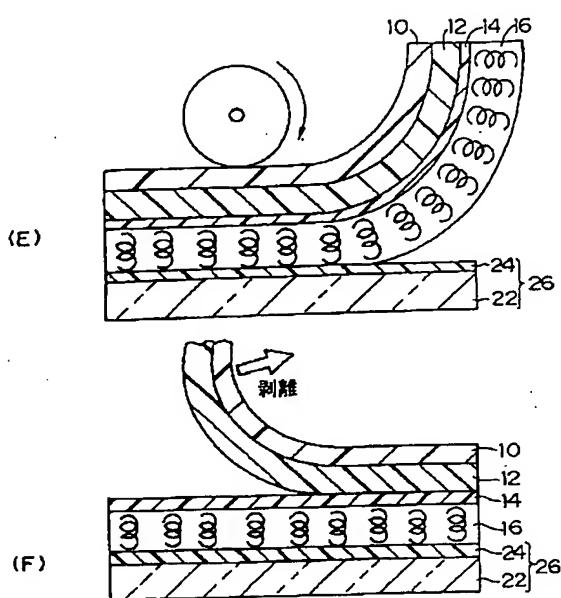
【符号の説明】

1 0	支持体（仮支持体）
1 2	クッション層（熱可塑性樹脂層）
1 4, 2 4	配向膜
30 1 6	コレステリック液晶層（液晶組成物）
1 8	カバーフィルム
2 0	転写シート
2 2	基板
2 6	カラーフィルタ用基板
2 8	露光マスク

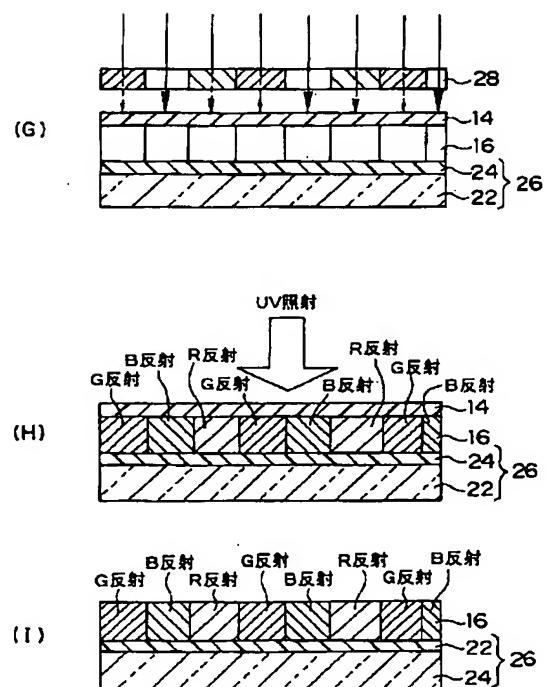
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int.CI. ⁷	識別記号	F I	マークコード (参考)
1/1335	505	1/1335	505

F ターム(参考) 2H048 AA05 AA06 BA47 BA48 BA64
BB02 BB34 BB42
2H088 EA49 GA03 GA10 GA13 GA17
HA03 HA12
2H091 FA02Y FB02 FB04 FC12
FD04 JA02 LA15
4H027 BA02 BA11 BE02 BE04 CF03
CN03 DG04 DH03 DK03